Beiträge zur Frage: Über den Isomorphismus homologer Verbindungen.

Von Dr. Titus v. Alth.

Die homologen Verbindungen bieten in ihren Elementen, wie in allen ihren chemischen Beziehungen eine so grosse Übereinstimmung dar und die innere molekulare Anordnung ihrer Elemente, so weit wir sie erschliessen können, muss nahezu so gleich sein, dass wohl jeder Chemiker den Gedanken schon hatte und es wahrscheinlich findet, dass dieselben auch isomorph sein müssen. Hin und wieder, und da spärlich, finden sich in der Abhandlung über die Untersuchung homologer Verbindungen Bemerkungen über ihre Krystallgestalt oder das Verhältniss zum Isomorphismus.

Auf Veranlassung des Professors Redtenbacher habe ich aus zwei homologen Reihen krystallographisch bestimmbare Verbindungen dargestellt und ihre Zusammensetzung ermittelt. Mein Freund Schabus hat dieselben untersucht und in seiner akademischen Preisschrift „über die Krystallgestalt chemischer Producte der Laboratorien" publicirt.

Die homologen Verbindungen bieten aber auch besondere Schwierigkeiten dar, da die meisten, wenn sie auch krystallisiren, nicht in bestimmbaren Krystallen oder mit ungleichem Wassergehalte erscheinen. Aus den Untersuchungen von A. W. Hofmann wissen wir, dass das Doppelsalz aus Platinchlorid und der Chlorverbindung des Tetramethylammoniums, des Teträthylammoniums, so wie nach Th. Wertheim dasselbe Salz des Trymethylammoniums in Oktaedern krystallisirt. H. Will (Ann. d. Chem. u. Pharm. 42. 111) hat früher schon den Eisenoxydchininalaun beobachtet. Lies (Compt. rend. 27. 321) gibt an, dass das buttersaure und essigsaure Kupferoxyd isomorph seien. Da die Versuche von H. Will. A W. Hofmann, so wie von Th. Wertheim schon zeigten, dass die homologen Ammoniake im Platinsalze unter einander und mit Ammonium, so wie mit Kalium, Natrium isomorph sind, versuchte ich einen Alaun darzustellen, in welchem im ersten Gliede der Formel Methylamin enthalten ist.

Methylaminalaun, $C_2 H_5 N . Al_2 O_3 . 4SO_3 + 24HO$. Salzsaures Methylamin aus cyansaurem und cyanursaurem Methyloxyde dargestellt, wurde durch oftmaliges Auflösen in absolutem Alkohol von allem Salmiak befreit, mit schwefelsaurer Thonerde in Lösung gebracht und zur freiwilligen Krystallisation hingestellt. Das Salz, welches zuerst anschoss und noch ziemlich undeutlich war, wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, bis es in ganz deutlichen, bis zu einem halben Zoll grossen wasserhellen Oktaedern erhalten wurde.

Diese Krystalle wurden der Untersuchung unterzogen.

0·688 Grm. Salz gaben längere Zeit bis auf 150° C. erhitzt
0·380 Grm. Rückstand als wasserfreies Salz, oder
0·308 Grm. Wasser als Verlust = 44·77 Procente.

Bei einem zweiten Versuche gaben:
3·122 Grm. Salz 1·718 Grm. trockenes Salz und
1·404 Grm. Wasser = 44·97 Procente.

ferner gaben:

0·688 Grm. Salz 0·697 schwefelsauren Baryt oder
Schwefelsäure in Procenten = 34·78.

Dieselbe Menge Salz gab ferner:
0·077 Thonerde, in Procenten = 11·19.

	Berechnet.		Gefunden.
4 Äq. Schwefelsäure	160·0 —	34·23 —	34·78
1 „ Thonerde	51·4 —	11·00 —	11·19
1 „ Methylamin	40·0 —	8·56 —	—
24 „ Wasser	216·0 —	46·21 —	44·97
Methylaminalaun	476·4 —	100·00	—

Das Krystallwasser ist um ein Procent zu gering gefunden, was wohl darin seinen Grund hatte, dass diese Versuche zu heisser Sommerszeit gemacht wurden und die Krystalle schon etwas Wasser abgegeben hatten; damit stimmt auch der Überschuss an Schwefelsäure und Thonerde, welche die Analyse gab.

Die krystallographische Bestimmung ergab Neigung einer Oktaederfläche zur anderen = 109° 26′ bis 30′.

Äthylaminalaun, $C_4 H_7 N . Al_2 O_3 . 4SO_3 + 24HO$. Dieser Alaun wurde von meinen Collegen, den Herren Stenner und Kamner dargestellt und untersucht. Er wurde auf zweierlei Art darzustellen versucht. — Zuerst wurde saure, schwefelsaure Thonerde mit

Äthylamin versetzt. Der herausgefallene Alaun wurde durch Kochen wieder aufgelöst und zur Krystallisation eingedampft. Die anschiessenden Krystalle waren kleine, regelmässige Oktaeder mit den Combinationsflächen des Hexaeders.

Beim zweiten Versuche wurde die Lösung der sauren, schwefelsauren Thonerde mit salzsaurem Äthylamin versetzt. Es entwickelte sich beim Kochen Salzsäure, aber selbst bei starker Concentration krystallisirte kein Alaun heraus. Um das überschüssige, schwefelsaure Äthylamin zu entfernen, wurde die Lösung zur Trockene gebracht das rückständige Salz mit absolutem Alkohol ausgezogen, der unlösliche Rückstand in Wasser aufgelöst und zur Krystallisation abgedampft. Es schossen salpeterähnliche Krystalle an, welche bis auf die Krystallgestalt, in Durchsichtigkeit, Härte und Glanz ganz mit den früheren Alaunkrystallen übereinstimmten. Als aber diese Krystalle wieder umkrystallisirt wurden, entstanden deutliche bis zu einem Zoll grosse oktaedrische Krystalle des Äthylaminalauns.

1 Grm. Salz fein gepulvert durch mehrere Tage bis auf 140° C. erhitzt, verlor:

0·453 Grm. Wasser in Procenten = 45·30;

dieselbe Menge Salz gab:

0·972 Grm. schwefelsauren Baryt oder Schwefelsäure in Procenten = 33·38 ferner 0·110 Grm. Thonerde oder in Procenten 11·0.

	Berechnet		Gefunden
4 Äq. Schwefelsäure	160·0	33·24	33·38
1 „ Thonerde	51·4	10·68	11·00
1 „ Äthylamin	54·0	11·21	—
24 „ Wasser	216·0	44·87	45·30
Äthylaminalaun	481·4	100·00	—

Eine bei 25° C. gesättigte Lösung dieses Alauns enthielt auf einen Theil krystallisirten Alauns 6·89 Theile Wasser.

Die krystallographische Bestimmung ergab die Neigung einer Oktaederfläche zur andern = 109° 27′ bis 29′.

Amylaminalaun. Dieser Alaun wurde auf dieselbe Art, wie die vorhergehenden Alaune darzustellen versucht. Nach mehreren Versuchen entstanden nur einige kleine Oktaeder, deren Menge zu einer chemischen Untersuchung nicht hinreichte, deren Krystallform ganz mit der der übrigen Alaune übereinstimmte, denn die Neigung der Oktaederflächen war = 109° 28′.

Aus diesen Versuchen, so wie aus denen Hofmann's, Will's und Wertheim's geht also die Isomorphie der homologen Ammoniake unter einander, so wie mit Ammonium, Kalium und Natrium hervor.

Ausser den Verbindungen aus der Reihe der homologen Ammoniake stand nur noch die zahlreiche Reihe der homologen Säuren zu Gebote, deren Anfang die Ameisensäure, die oberen Glieder, die fetten Säuren bilden. Allein nur wenige Salze dieser Säuren sind zu dem vorliegenden Zwecke brauchbar, indem kaum mehrere Glieder mit derselben Base gut krystallisiren. Das Kupfersalz schien mir das Passendste, weil mit Einschluss der Valeriansäure alle unteren Glieder gut und deutlich krystallisiren.

Das ameisensaure Kupferoxyd fällt weg, weil es mit 2 Äquivalenten Wasser krystallisirt.

Das essigsaure Kupferoxyd ist schon vielfach untersucht.

Das propionsaure Kupferoxyd war noch nicht dargestellt und untersucht; es liess sich gute Krystallisirbarkeit erwarten.

Das buttersaure Kupferoxyd war schon von Chevreuil, dann von Pelouze und endlich von Lies dargestellt und untersucht. Über den Wassergehalt waren zwei Beobachtungen vorhanden; man fand nämlich zwei und ein Äquivalent Wasser.

Das valeriansaure Kupferoxyd war zwar schon dargestellt, aber weder seine Zusammensetzung, noch seine Krystallgestalt untersucht. Diese drei Kupfersalze wurden auf zweierlei Weise darzustellen versucht. Es wurde zuerst die reine Säure durch Rectification bei dem ihr eigenthümlichen Kochpunkte aufgefangen. Mit der reinen Säure wurde entweder Kupferoxyd gesättigt oder aus der reinen Säure mit kohlensaurem Baryt eine neutrale Lösung des Barytsalzes dargestellt und diese vollständig mit schwefelsaurem Kupferoxyde gefällt. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung wurde mit einigen Tropfen der entsprechenden Säure sauer gemacht und und zur Krystallisation hingestellt.

Das propionsaure Kupferoxyd wurde in eben so schönen, grossen, deutlichen Krystallen erhalten, wie es von buttersaurem schon bekannt ist. Das valeriansaure Kupferoxyd, viel schwerer löslich, gab nur liniengrosse Krystalle. Das Krystallwasser dieser Salze wurde durch Austroknen des gepulverten Salzes unter dem Recipienten der Luftpumpe über Schwefelsäure bestimmt. Kupferoxyd liess sich nicht

durch einfaches Glühen bestimmen, indem sich dabei immer durch Wegstäuben ein Verlust von mehreren Procenten ergab. Es wurde daher die salpetersaure Lösung des Salzes mit reinem Kali gefällt und das Kupferoxyd möglichst gut ausgewaschen.

Propionsaures Kupferoxyd.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
1 Äq. Propionsäure .	65·0 —	57·17 —	—	—	—
1 „ Kupferoxyd . .	39·7 —	34·92 —	34·36 —	34·51	—
1 „ Wasser	9·0 —	7·91 —	7 · 9 —	7·96 —	8.03
Propionsaures Kupferoxyd	113.7 —	100·00	—	—	—

Nach der krystallographischen Bestimmung ist das propionsaure Kupferoxyd hemiorthotyp.

$$a : b : c : d : = 13{\cdot}09 : 12{\cdot}96 : 14{\cdot}82 : 1$$

Neigung der Axe zur kurzen Diagonale = 4° 22′

$P - \infty : \bar{P}r + \infty = 94° 22'$

$P - \infty : P + \infty = 93° 17'$

$\breve{P}r + \infty = 97° 51'$

$\breve{P}r : \breve{P}r + \infty = 131° 27'$

$P - \infty : -\frac{P}{2} = 124° 32'$

Buttersaures Kupferoxyd.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
1 Äq. Buttersäure	79·0 —	61·86 —	— —	—
1 „ Kupferoxyd	39·7 —	31·09 —	31·03 —	—
1 „ Wasser	9·0 —	7·05 —	7·20 —	6·69
Buttersaures Kupferoxyd .	127·7 —	100·00	—	—

Das buttersaure Kupferoxyd ist anorthotyp.

$$a : b : c = 1 : 0{\cdot}86 : 0{\cdot}53.$$

Abweichung der Axe in der Ebene der grösseren Diagonale = 33° 50′

„ „ „ „ „ „ „ kürzern „ = 1° 4′

Neigung der Diagonale = 88° 25′

Das Perpendikel fällt gegen $- l \frac{P}{4}$

Einfache Gestalten wurden folgende beobachtet:

$$P-\infty;\quad +l\,\frac{P-1}{2};\quad -r\,\frac{P-1}{2};\quad r\,\frac{\breve{P}r}{2};\quad l\,\frac{\breve{P}r}{2};\quad +\frac{\bar{P}r}{2};$$

$$+l\,\frac{(\breve{P}-1)^3}{4};\quad P+\infty;\quad \breve{P}r+\infty;\quad \bar{P}r+\infty.$$

$$P+\infty = 107^0\ 31'$$

Valeriansaures Kupferoxyd.

	Berechnet		Gefunden	
1 Äq. Valeriansäure	93·0 —	65·63	—	—
1 Äq. Kupferoxyd	39·7 —	28·02 —	28·03 —	—
1 Äq. Wasser	9·0 —	6·35 —	5·94 —	5·83
Valeriansaures Kupferoxyd	141·7 —	100·00	—	—

Das valeriansaure Kupferoxyd krystallisirt im hemiorthotypen Systeme.

Die Abweichung der Axe liegt in der Ebene der grösseren Diagonale.

$$\text{Neigung von } P-\infty : P+\infty = 106^0\ 29'$$

$$\text{,, \quad ,, } P-\infty : -\frac{\breve{P}r}{2} = 115^0\ 28'$$

$$P+\infty = 64^0\ 30'$$

Aus der Untersuchung des essigsauren, propionsauren, buttersauren und valeriansauren Kupferoxydes geht hervor, dass nicht alle homologen Verbindungen isomorph sind, dass mindestens die homologen Säuren der Formel $C_n\ H_n\ O_4$ im Kupfersalze es nicht sind, indem das propionsaure und valeriansaure im hemiorthotypen, das buttersaure im anorthotypen Systeme krystallisiren und die Differenz der Winkel bei dem propionsauren und valeriansauren Kupferoxyde, welche im gleichen Systeme krystallisiren, so gross ist, dass sie kaum als isomorph betrachtet werden können. —